

26 D 0

特 許 庁

特 許 公 報

特 許 出 願 公 告

昭35-10345

公告 昭 35.8.1 出 願 昭 32.11.15 特 許 昭 32-28363

優先権主張 1956.11.16 (ドイツ国)

発 明 者	エルウィン、ミユレル	ドイツ国レープエルグーゼン、ケルネル、ストラーセ 341
出 願 人	ファルベンファブリケ ン、バイエル、アクチ エンゲゼルシャフト	ドイツ国レープエルグーゼン、バイエルウエルク
代理人 弁理士	長 井 重 麗 山 外 1 名	(全 5 頁)

ポリウレタン合成樹脂の製法

発明の詳細なる説明

本発明は一般的にはポリウレタン合成樹脂の製法、更に特に均質のポリウレタン合成樹脂を造る新規な改良された方法と、その結果得られる改良された生成物に関するものである。

少くとも 2 個の活性水素原子を持ち、少くとも約 1000 分子量をもつ鎖状又は、主として鎖状をなす縮合生成物又は重合生成物を有機ポリイソシアナート及びその有機イソシアナートと反応しうる少くとも 2 個の活性水素を持ち、且 1000 以下の分子量の架橋剤又は分子鎖延長剤と反応せしめることにより、高分子量の架橋合成樹脂を製造する方法はすでに提案されている。このような反応に使用される縮合生成物、重合生成物は少くとも 2 個の活性水素原子を持つ有機化合物であり、例えばポリエステル、ポリエステルアミド、ポリアルキレンエーテルグリコール、ポリチオエーテルグリコール、ポリアセタール或は少くとも 1000 分子量をもつこれらに類似のものである。

架橋剤或は化合物は活性水素原子をもつ適当な化合物で、例えば水、2 或は 3 個のアルコール類、アミノアルコール類、或はジアミン類のような 1000 以下の分子量をもつものである。

均質ポリウレタン合成樹脂を製造する為の更に適当な工程の一つは、1956 年 1 月 8 日、ミユラー等に許可された米国特許 2729918 に発表されている。この特許に示されている工程によれば、ポリウレタン合成樹脂はポリエステルと有機ポリイソシアナートの過剰とを反応せしめ、その結果得られる生成物をグリコールと反応させることにより製せられている。グリコールとしては、脂肪族化合物でもよいが或はキニトール或はヘキサヒドロロビカテコールの如き、環状グリコールであつてもよい。使用されるポリエステル、ポリイソシアナート或は架橋剤の量を定めることにより、生成するポリウレタン合成樹脂の物理的性質を弾性体或はゴム状のものから、皮革状のものまで変化させることができる。合成樹脂の物理性質は架橋剤を適当に選択することによつて決定されるばかりではなく、有機ポリイソシアナート及び活性水素をもつ有機化合物を適当に選択することによつて決定される。エチレングリコールの如き、脂肪族のグリコールを架橋剤として使用する場合は、より望ましい物理的特性を有するポリウレタン合成樹脂は 1,5-ナフチレンジイソシアナート或はパラフェニレンジイソシアナートが用いられた時始めて得られるというこ

とが見出されている。いい換えれば、在来は多くの場合 1,5-ナフチレンジイソシアナートを使用することを必要としていた。この特殊なジイソシアナートには、それがかなり高価であり、又製造するのに困難であるという欠点がある。

その上 1,5-ナフチレンジイソシアナートを少くとも 2 個の活性水素原子をもつ、有機化合物と反応させて得られた生成物はあまり粘稠となつて、型に注入出来なくなるため、望ましい形に成型するまで所要の時間貯えることが不可能である。

もし少くとも 2 個の縮合した芳香環をもつグリコールを架橋剤として使用するときは、1,5-ナフチレンジイソシアナートよりも、化学的活性のより小さい有機ポリイソシアナートを使用することが出来るようになる。このような化学的活性の低い有機ポリイソシアナートとしては 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、2,4-トルイレンジイソシアナートなどがあつた。

併しながら少くとも二つの縮合芳香環をもつグリコールが高融点を持ち、かつかなり溶解度が小さいので工程の制御が困難となるという欠点があり、この操作は特に成型ポリウレタン生成物の製造に適しているとはいえない。このような方法によつて均一溶融物をつくることは非常に困難で、比較的高い温度での操作はその結果として、合成樹脂塊の製造と最終的な成型の間の時間間隔を比較的短くするという必要を生じ、簡単な成型過程を考案することを不可能にしている。

したがつてそのような欠点のない弾性ポリウレタン合成樹脂をつくる改良方法を提供することが、本発明の一つの目的である。本発明の他の目的は少くとも 2 個の活性水素(原子)をもつ少くとも 1000 の分子量をもつ有機化合物、有機ポリイソシアナート及び 1,5-ナフチレンジイソシアナートよりも化学的な反応性の小さい活性水素をもつ有機ポリイソシアナートの使用可能ならしめるような改良された架橋剤の三者を原料として、ポリウレタン合成樹脂を製造する方法を提供することである。尚本発明の他の目的は 1,5-ナフチレンジイソシアナートよりも小さい化学的活性をもつ有機ポリイソシアナートから改善された物理的性質をもつ弾性ポリウレタン合成樹脂をつくる方法を提供するにある。更に本発明の目的は少くとも 2 個の活性水素(原子)をもち、貯蔵に当り安定なイソシアナート変形有機化合物を製造する方法を提供するにある。尚更に

(2)

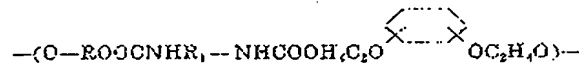
特 公 昭35--10345

本発明の目的は新規なポリウレタン合成樹脂を提供することにある。

一般的にいつて有機ポリイソシアナートと少なくとも2個の活性水素原子をもち少なくとも1000の分子量をもつ有機化合物と、フェニレンジ--(β-オキシエチルエーテル)とを原料として、均質或は非多孔質ポリウレタン合成樹脂を製造する方法を提供する本発明によつて、その他のことと共に先にあげた諸目的が達成せられる。適当な弾性を有するか或は皮革様特性をもつ、網状構造をもつ非多孔質ポリウレタン合成樹脂をつくらうとする場合、もしフェニレンジ--(β-オキシエチルエーテル)を従来用いられてきたグリコール類、ジアミン類、水或は他の架橋剤の代りに用いざれば1,5-ナフチレンジイソシアナートよりも化学的活性の小さい有機ポリイソシアナートを用いてもよいということが見出された。少なくとも2個の活性水素原

子をもち少なくとも分子量1000をもつ有機化合物はそれを用いて望ましい、ゴム様性質を有する合成樹脂を生成しようとするとき約20から約80の水酸価をもつていなければならない。しばしば少なくとも2個の活性水素をもつ有機化合物のすべての活性水素と反応せしめるに必要な量よりも、過剰のモル比の有機ポリイソシアナートを用いるのがよい。活性水素をもつ有機化合物に対する有機ポリイソシアナート比は少なくとも2個の活性水素原子をもつ有機化合物の1モルに対して、有機ポリイソシアナートを約2モルから約5モル使用するが、しばしば少なくとも2個の活性水素原子をもつ有機化合物の1モルに対して、有機ポリイソシアナートを約2.5から約4モル使用するのが有利である。

本発明によつて得られた生成物は次の如き構造を有する。



ここでR₁は芳香族ポリイソシアナートより導かれた2個の基であり、Rは少なくとも2個の活性水素原子をもち少なくとも分子量1000であるような主として、網状の有機化合物の残基である。

今まで用いられた網状の脂肪族グリコール或は環状グリコールの代りにフェニレンジ--(β-オキシエチルエーテル)を用いることによつて生成物の物理的特性を何等本質的にそくなりことなく、1,5-ナフチレンジイソシアナートの代りに、例えば4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートの如き、活性の低い有機ポリイソシアナートを用いることを可能にする独特の工程が提供せられる。フェニレンジ--(β-オキシエチルエーテル)類の融点は約100℃であり、これ等のエーテルの各々は、通常ポリウレタン合成樹脂を製するに用いられる反応混合物に可溶であり、低温に於ける合成樹脂塊の加工を可能とする。本発明によつて提供されたこの新規な架橋剤は更に、少なくとも2個の活性水素原子をもつ、有機化合物と有機ポリイソシアナートの反応によつて形成された初期重合物について、今迄用いられた架橋剤よりもよりよく溶解するという利点をもっている。初期重合物と架橋剤を混合してから混合物が、もはや注入或は成型し得なくなる点まで、硬化する間の時間的間隔は、1,5-ナフチレンジイソシアナートと網状の脂肪族グリコール或は環状グリコールが用いられた場合の時間的間隔よりもかなり長い。かくして連続的な製造に適し、又他の加工の諸段階を融合するのにより適当な方法を提供できる。

本発明によれば適当なフェニレンジ--(β-オキシエチルエーテル)ならば如何なるものでも架橋剤或は分子鎖延長剤として利用されうるが、パラフェニレンジ--(β-オキシエチルエーテル)を使用することが好ましい。

他の適当なフェニレンジ--(β-オキシエチルエーテル)としては、前記の異性体或はアルキル置換体がある。例えばメタフェニレンジ--(β-オキシエチルエーテル)、オルトフェニレンジ--(β-オキシエチルエーテ

ル)、メチル-パラ-フェニレンジ--(β-オキシエチルエーテル)などである。この新規な架橋剤は単独に或は互に混合して或は脂肪族或は芳香族の環系をもつ他の適当な2個或は多価のポリアルコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-プロピレンジオール、トリメチロールプロパン、米国特許2778810に発明された芳香族第1級ジアミン、又はヘキサヒドロピロカテコールなどと混合して使用することが出来る。少なくとも2個の活性水素(原子)をもち、少なくとも1000の分子量をもつ有機化合物の1モルに対して約0.4から約4モルのフェニレンジ--(β-オキシエチルエーテル)、殊に約1.5から約2.5モルのフェニレンジ--(β-オキシエチルエーテル)が用いられるべきである。

適当な有機化合物としては少なくとも2個の活性水素原子をもち少なくとも1000の分子量をもち、殊に末端に水酸基を持つような化合物が利用される。例えば琥珀酸、アジピン酸、セバチン酸、或はフタル酸の如きジカルボン酸を例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコールの如きグリコールと、アミノアルコール類、アミノカルボン酸類或はジアミン類を添加して、或は添加せずに、縮合して製せられるポリエステル或はポリエステルアミドが用いられる。ポリエステルが末端に水酸基をもつようにする為、好んでグリコールの過剰が用いられる。更に例えばプロピレノキサイド、或はエチレノキサイドの縮合によつて製せられたポリアルキレンエーテルグリコール、或はテトラヒドロフランの重合により得られたポリアルキレンエーテルグリコール、ポリチオエーテルの如きポリエーテル、又はホルムアルデヒドのポリアセタールなどは少なくとも2個の活性水素原子をもち少なくとも1000の分子量をもつ適当な有機化合物の他の例である。ポリチオエーテルはOH基の代りに或は、OH基との組合わせに於てSH基をもっている。先に述べた如く、少なくと

(3)

特 公 昭35-10345

も2個の活性水素(原子)をもつ水酸基(含有)有機化合物の水酸基は約20から約80の範囲内にあるべきである。いい換へれば少なくとも1000の分子量をもつそのような化合物は約0.6から約2.4%の官能基即ち水酸基を含有すべきである。

先に指摘した如く望ましい物理的性質をもつ弾性ポリウレタン合成樹脂を製造するのに、今迄不適当であると考えられていた有機ポリイソシアナートも、本発明によれば利用される。このような有機ポリイソシアナートの例は4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、例えばジフェニルメタンジイソシアナート、4,4'-ジイソシアナートなどのアルキル置換4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、2,6-トリイソシアナート、2,4-トリイソシアナートとの混合物、メタフェニレンジイソシアナート及びジイソシアナートを含有するウレタンジオンがある。更に例えば1,5-ナフチレンジイソシアナート、パラフェニレンジイソシアナート又は他の適当な有機ポリイソシアナートの如き、在来の架橋剤と共に使用するのに適している更に、活性な有機ジイソシアナート類も勿論使用され得る。

最も望ましい物理的性質をもつ均質又は非多孔質ポリウレタン合成樹脂はジイソシアナートと活性水素をもち少なくとも1000の分子量をもつ実質上鎖状の有機化合物とが用いられたときに得られる。殊にジイソシアナート、二官能ポリエステル、ポリアルキレンエーテルなどが好ましい。

本発明の実施に際して、少なくとも2個の活性水素(原子)を有し少なくとも1000の分子量をもつ有機化合物は、末端のNCO基と高分子量をもつプレポリマー或は附加物を形成するため、末端の基に於ける活性水素(原子)のおのおのと反応するに必要な量よりも過剰の有機ジイソシアナートと反応することが出来る。この反応は実質上無水の条件下に行われるべきであり、生成する初期混合物は次に架橋ポリウレタン合成樹脂を形成するため、フェニレンジ(β-オキシエチルエーテル)と反応される。この方法は望ましい物理的性質の生成物を生成して最上の結果を与える。併しながらフェニレンジ(β-オキシエチルエーテル)を少なくとも2個の活性水素原子をもち少なくとも1000の分子量をもつ有機化合物と混合して後、この混合物を有機ポリイソシアナートと混合することも可能である。これらの操作の各々は成型工程によるポリウレタン合成樹脂の製造に用ゐるのに適している。即ちプレポリマーと架橋剤の混合物が液体として型の中に注入され、硬化して固化した生成物が得られるまで加熱される。固化は少量の酸或は酸クロリド或は三級塩基を加えることによりおそくされる。

本発明の方法の他の具体例によれば、特に第2段が第1段からかなりの時間のへだたれをもつような二段の工程によつて、ポリウレタン合成樹脂を製造するのによく適している。即ち少なくとも2個の活性水素原子をもち少なくとも1000の分子量をもつ、有機化合物をその活性水素(原子)のすべてと反応するに必要な量よりも少ない量の有機イソシア

ナートと混合して反応をおこさせる。この生成物はフェニレンジ(β-オキシエチルエーテル)と更にポリイソシアナートを追加して反応をおこさせ、合成樹脂の形成を完成させ、即ち完成したポリウレタン樹脂を形成することが望ましい時まで貯えられる。この操作は、少なくとも2個の活性水素をもつ有機化合物をそのすべての端の活性水素原子と反応するに必要な量よりも、過剰の有機ポリイソシアナートと、存在するイソシアナート基のすべてと反応するに必要な量よりも、過剰のフェニレンジ(β-オキシエチルエーテル)と反応させる場合にまで変形することが出来る。ポリウレタン合成樹脂を二段工程にて製する場合、第1段は有機ポリイソシアナートは理論量よりも少し過剰に末端基である活性水素(原子)の量に対する計算で90-99%の量を用いて行われる。

次に最終生成物の生成が望まれた時、ポリイソシアナートの追加量を加え反応をおこさせる。

有機ポリイソシアナートの少なくとも2個の活性水素(原子)をもつ有機化合物に対する比とフェニレンジ(β-オキシエチルエーテル)の初期混合物に対する比は、最終生成物に望まれる特殊の物理的性質にしたがつて任意深く制御されるべきである。かくして例えば4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートとパラフェニレンジ(β-オキシエチルエーテル)と一緒に用いられた場合、有機化合物の活性水素と反応するに必要な量よりも約200%から400%過剰の有機ジイソシアナートを使用すると比較的硬く弾性あるポリウレタン合成樹脂を生成する。事実この方法によつてつくられかかる硬度をもつ合成樹脂は今までの方法で得られた合成樹脂よりも弾性が大きい。もしジイソシアナートが200%よりも少ない程度の過剰用いられたならばより柔軟な、改良された引張強度、引張抵抗、伸長度、弾性をもつよりゴム状合成樹脂が得られる。次の表は一定のポリエステル(例1の)が用いられた4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートとパラフェニレンジ(β-オキシエチルエーテル)の量を増していつた場合、硬度と弾性の変化を示す。

イソシアナート %	エーテル %	硬 (ショアー)	弾 性 %
30	12.4	85	47
35	16.8	90	40
40	20.0	93	39

本発明により与えられるこの新規な弾性ある均質又は、非多孔質ポリウレタン合成樹脂は例えば、ブリッキング、ギヤ、自動車のドアのラッチ、タイヤ及びこれに類するものの如き種々のゴム状製品の製造に使用される。

例 1

180℃にて脱水した200gのアジピン酸ポリエステルグリコールにOH 53の70gの4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートを同温にて攪拌下に加える。温度を130-140℃に15分間維持し、然る後100℃に冷却せしめる。短時間真空処理をした後、83.6gの溶融したパラフェニレンジ(β-ヒドロキシエチルエーテル)をこの温度に於て攪拌しつつ加えて、その均質の溶融物を型の中に注入

(4)

特 公 昭35-10345

する。約1.5分間に、その澄明な溶融物は急に混濁して更に約5分後に固化がおこる。

24時間100℃に熟成後次の諸性質をもつ弾性物質が得られる。

強 度	210kg/cm ²
伸 長 度	510%
パーマネントセット	28%
300% 伸長時に於ける負荷	126kg/cm ²
硬 度	91°(ショアー)
弾 性	43%

同じ反応条件で、次の比を用いると即ち200gのアジピン酸ポリエステルグリコール(OH価53)、80gの4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、40gのpara-フェニレンジー(β-ヒドロキシエチルエーテル)に於て次の性質をもつ生成物が得られた。

強 度	280kg/cm ²
伸 長 度	430%
パーマネントセット	240%
300% 伸長時に於ける負荷	141kg/cm ²
硬 度	93°(ショアー)
弾 性	39%

次の出発原料、即ち200gのアジピン酸ポリエステルグリコール(OH価53)、70gの4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート及び33.6gのmeta-フェニレンジー(β-ヒドロキシエチルエーテル)を先にあげた反応条件に於て反応させて次の性質をもつ物質が得られた。

強 度	193kg/cm ²
伸 長 度	490%
パーマネントセット	16%
300% 伸長時に於ける負荷	115kg/cm ²
硬 度	85°(ショアー)
弾 性	35%

次の出発原料即ち200gのテトラヒドロフラン重合体(OH37)、70gの4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート及び33.6gのpara-フェニレンジー(β-ヒドロキシエチルエーテル)より上に示した条件に於て次の諸性質をもつ生成物が得られた。

強 度	195kg/cm ²
伸 長 度	495%
パーマネントセット	46%
300% 伸長時に於ける負荷	137kg/cm ²
硬 度	94°(ショアー)
弾 性	49%

200gのアジピン酸ポリエステルグリコール(OH価26)、80gのmeta-フェニレンジーイソシアナート及び49.6gのpara-フェニレンジー(β-ヒドロキシエチルエーテル)を最初に記述した方法に於て反応せしめたとき、次の諸性質を有する弾性物質が得られた。

強 度	291kg/cm ²
伸 長 度	450%

パーマネントセット	8%
300% 伸長時に於ける負荷	175kg/cm ²
硬 度	87°(ショアー)
弾 性	55%

例 2

OH価53をもち、130℃に於て脱水された1030gのアジピン酸エステルグリコールの中に47.5gのpara-フェニレンジー(β-ヒドロキシエチルエーテル)を攪拌しつつ加える。均質の溶融体が形成された後、175gの4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートを徐々に90~100℃に於て加える。これを高粘度の溶融物になるまで、攪拌し注ぎ出してシートとなし100℃に於て12時間熟成する。得られた物質はローラーをかけてシートに引つづることが出来、次に8%トルイレンジイソシアナート二液体をロールで混入した後、次の機械的性質をもつ成体体にプレスすることが出来る。

強 度	314kg/cm ²
伸 長 度	682%
パーマネントセット	11%
300% 伸長時に於ける負荷	338kg/cm ²
硬 度	75°(ショアー)
弾 性	44%
引 裂 抵 抗	60kg

例 3

200gの水酸価50のテトラヒドロフラン重合体を30gの4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートと130℃/12mmHgで脱水後攪拌する。温度を135℃に上げる。更に20分間130℃に加熱した後、40gのあらかじめ溶融したpara-フェニレンジー(β-ヒドロキシエチルエーテル)をその溶融物に加える。用意された型の中に注入し、更に100℃に24時間保つ。次の機械的性質をもつ弾性体が得られる。

強 度	195kg/cm ²
伸 長 度	495%
パーマネントセット	56%
弾 性	49%
硬 度	94°(ショアー)
300% 伸長時に於ける負荷	137kg/cm ²

例 4

チオジグリコールの自己検査により得られたOH価45のポリチオエーテル300gの中に95gの4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートを加え130℃に於て脱水後攪拌する。反応混合物をこの温度に10分間保ち後87.2gのあらかじめ溶融したpara-フェニレンジー(β-ヒドロキシエチルエーテル)を加える。よく攪拌して準備した型に注入し、100℃に24時間加熱し、次の諸性質をもつ弾性体が得られた。

強 度	148kg/cm ²
伸 長 度	250%
パーマネントセット	26%

(5)

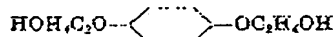
特 公 昭55-10345

弾 性 44%
硬 度 87°(ショアー)

例 5

もし例 4 に用いたポリオキシエチルエーテルの代りにブタジーン-1,4-β-ジヒドロオキシエチルグリコールエーテルとホルムアルデヒドより得られた OH 価 45 をもつポリアセタールが例 4 に示したと同じ比で而も同じ反応条件に於て使用されると例 4 に於けると類似の弾性物質が得られる。

パラフェニレンジー(β-オキシエチルエーテル)は又ヒドロキノンのビス-(ヒドロオキシエチルエーテル)とも考えられ、次の式をもつ。



本発明は説明のために述べた如く、かなり詳細に記述したが、このような詳細な記述は単にこの目的のためであり、種々の変形は熟練者によつて特許請求の範囲に示した以外にも本発明の精神と範囲をはなれることなくなされ得る。

特 許 請 求 の 範 囲

活性水素原子をもつ末端基を有する直鎖状又は主として直鎖状の分子量 1000 以上の縮合生成物又は重合生成物をジイソシアナート及びフェニレンジー(β-オキシエチルエーテル)と反応させることを特徴とする架橋高分子合成樹脂の製法。

附 記

- 1 フェニレンジー(β-オキシエチルエーテル)を縮合又は重合生成物と過剰のジイソシアナートより、製せられる遊離の NCO 基をもつ反応生成物に加える特許請求の範囲に記載の方法。
- 2 フェニレンジー(β-オキシエチルエーテル)を縮合又は重合生成物と不足量のジイソシアナートより、製せられ反応性水素原子をもつ反応生成物にジイソシアナートを追加反応させる以前に加える特許請求の範囲に記載の方法。
- 3 過剰のフェニレンジー(β-オキシエチルエーテル)を縮合又は重合生成物と過剰のジイソシアナートとより、製せられた遊離 NCO 基をもつ反応生成物に対し、ジイソシアナートを追加反応させる以前に加える特許請求の範囲に記載の方法。